

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (B) XVIII

1976

№ 7

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(15 + 64)

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА ТГМ-3

*И. Г. Никулина, Ю. А. Чикин, Г. В. Ширяева*

При изучении кинетики полимеризации некоторых мономеров в растворе было замечено, что при температурах вблизи точек плавления ( $-120$ — $-150^\circ$ ) скорость реакции увеличивается с понижением температуры [1]. Известно [2, 3], что многие мономеры (например, стирол, метилметакрилат, формальдегид и т. д.) полимеризуются при плавлении со взрывом вблизи фазовых переходов. Данные по зависимости скорости полимеризации ненасыщенных олигоэфиров (НОЭ) от температуры [4] получены в основном при термохимическом способе инициирования, когда главный вклад в кажущуюся энергию активации  $E_{\text{каж}}$  процесса вносит энергия распада инициатора ( $10$ — $30$  ккал/моль). Работы по температурным зависимостям скорости полимеризации при радиационном способе отверждения очень мало [5].

В данной работе изучена полимеризация олигоэфиракрилата ТГМ-3 под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  в интервале температур  $10$ — $180^\circ$ .

Использовали промышленный олигоэфир ТГМ-3. Олигоэфир очищали следующим образом: отгоняли в вакууме (10 torr) легколетучие компоненты, отмывали ингибитор (гидрокинон) многократным промыванием 5%-ным раствором соды и затем дистиллированной водой, сушили над плавленым хлористым кальцием и отфильтровывали. Очищенный олигоэфир содержал 94,4% основного продукта с молекуллярной массой, рассчитанной по двойным связям, 304. Основные примеси в ТГМ-3 по данным хроматографии: метилметакрилат, монометакрилат триэтиленгликоля, циклогексан.

Изучение кинетики радиационного отверждения олигоэфира проводили методом измерения электропроводности, подробно описанным в работах [6, 7], на воздухе с последующим пересчетом полученных значений электропроводности  $\lg \sigma$  на долю прореагировавших двойных связей, полученных методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Облучение проводили  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  мощностью  $I = 250$  р/сек, температуру в термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ , температуру внутри образца регистрировали хромель-кобелевой термопарой.

На рис. 2, а представлены кинетические кривые радиационного отверждения олигоэфира ТГМ-3 при изменении температуры от  $10$  до  $100^\circ$ . Как показывают результаты измерений, скорость полимеризации олигоэфира на участке с конверсией  $20$ — $50\%$  падает с повышением температуры от  $10$  до  $80^\circ$  примерно в 3 раза. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, оказалась отрицательной ( $-4,6$  ккал/моль) (рис. 3, прямая 1). При дальнейшем повышении температуры от  $80$  до  $180^\circ$  скорость реакции возрастает, и процесс идет с положительной кажущейся энергией активации ( $4,6$  ккал/моль) (рис. 2, б и 3).

Подобные результаты [8] с отрицательной кажущейся энергией активации были получены при изучении полимеризации изобутилена в жидкком состоянии под действием проникающего излучения в интервале температур  $-20$ — $-120^\circ$  ( $E_{\text{каж}} = -2,47$  ккал/моль). Было высказано предположение, что полимеризация в жидкости, возможно, связана с образованием

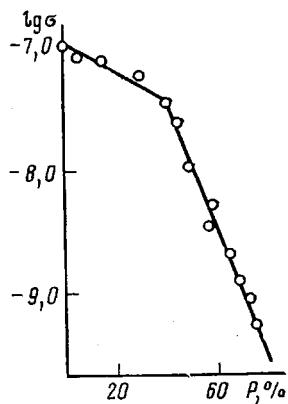


Рис. 1

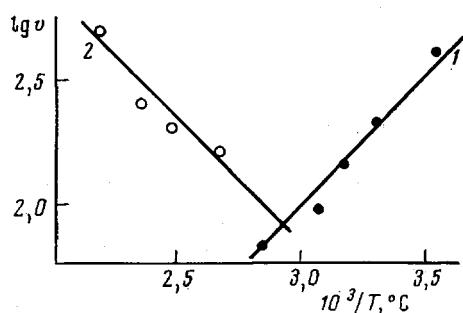


Рис. 3

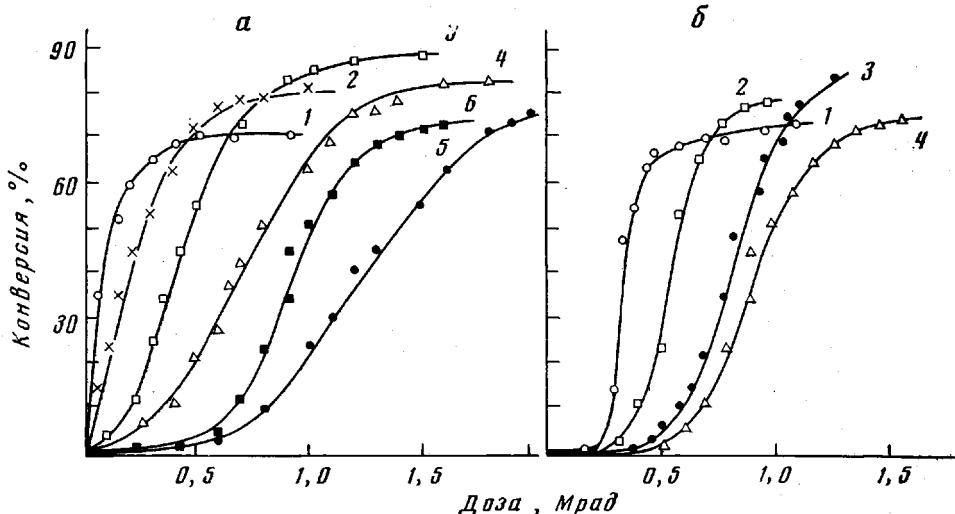


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электропроводности олигоэфира ТГМ-3 от степени полимеризации  $P$

Рис. 2. Кинетические кривые радиационной полимеризации ТГМ-3 при изменении температуры от 10 до 100° (а) и от 100 до 180° (б);  $I = 250 \text{ р/сек}$ :

а: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 42, 4 — 54, 5 — 80, 6 — 100°; б: 1 — 180, 2 — 150, 3 — 132, 4 — 100°

Рис. 3. Зависимость логарифма скорости радиационной полимеризации олигоэфира от обратной температуры в интервале 10—80° (1) и 80—180° (2);  $I = 250 \text{ р/сек}$

правильно ориентированных групп молекул мономера. В работе [1] подобный эффект связывается с переходом от радикального механизма, характерного для повышенных температур, к ионному, характерному для низких температур. При изучении радиационного отверждения олигокарбонатметакрилатов [5] при разных температурах было найдено, что эффективная энергия активации претерпевает перелом. Это явление качественно объясняется разной вязкостью системы (высокой при низких температурах), когда процесс полимеризации и его скорость определяются температурной зависимостью константы роста. При повышении температуры, когда вязкость падает, существенную роль начинает играть процесс обрыва цепи, с одной стороны, и скорость роста перестает лимитироваться диффузией — с другой, что приводит к снижению эффективной энергии активации при высоких температурах.

При отверждении олигоэфира ТГМ-3 в интервале температур 10—180° не наблюдается перехода от радикального к ионному механизму, посколь-

ку процесс полимеризации ингибируется ингибиторами радикальной полимеризации во всем интервале температур. Вязкость ТГМ-3 при изменении температуры от 0 до 180° плавно уменьшается от 20 до 0,65 cст и подчиняется уравнению Френкеля — Эйринга с энергией активации вязкого течения 4,7 ккал/моль [9]. Таким образом, объяснить зависимость скорости полимеризации ТГМ-3 резким изменением вязкости, по нашему мнению, нельзя.

Аномальное поведение олигоэфира ТГМ-3 при радиационном отверждении в пределах 10—180° можно объяснить, как нам кажется, следующим образом.

В работах [10, 11] было замечено, что процесс полимеризации олигоэфиров идет через стадию образования надмолекулярных структур, в которых могут осуществляться благоприятные или неблагоприятные для протекания реакции полимеризации расположения двойных связей. Имеющиеся в олигоэфире локальные области структурно организованного вещества (в виде пачек или других надмолекулярных образований) могут являться, в некотором роде, заготовками для образования полимера. Если в таких заготовках или ассоциатах акрилатные группы расположены в кинетически выгодном для полимеризации положении, то реакция полимеризации олигоэфира может начаться и протекать со значительной скоростью при сравнительно низких температурах (10°) при наличии источника радикалов (например, ионизирующего излучения). Повышение температуры ведет к разупорядочению системы, и скорость полимеризации снижается. Поскольку надмолекулярные структуры имеют определенные температурные границы существования [12], то после достижения некоторой температуры, возможно, происходит полное или почти полное разупорядочение системы. Скорость реакции полимеризации начинает возрастать с повышением температуры вследствие увеличивающейся подвижности молекул и возрастающей вероятности роста цепи. Введение в систему полярного растворителя, хорошо сольватирующего молекулы мономера (например, ДМФ), должно также привести к разупорядочению системы и уменьшению скорости реакции при низких температурах.

Ниже приведены сравнительные данные по зависимости степени полимеризации ТГМ-3 в присутствии ДМФ (мощность дозы 250 р/сек при 30°).

Поглощенная доза, Mрад	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50
Глубина конверсии, %:						
ТГМ-3 (исходный)	25	50	67	79	85	87
ТГМ-3+10% ДМФ	3	17	25	35	50	60

Из полученных результатов видно, что полимеризация ТГМ-3 проходит существенно медленнее в присутствии ДМФ, чем без него.

Изменениеящаяся энергии активации при некоторых температурах, как нам кажется, должно наблюдаться и для других НОЭ с той разницей, что существующие в них заготовки могут ориентировать двойные связи как благоприятным, так и неблагоприятным для полимеризации способом.

Авторы выражают благодарность Н. Х. Файзи за проведенные спектроскопические измерения.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
13 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2363, 1959.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959; 3, 426, 1961.
3. М. Мага, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 102.
4. Г. В. Королев, В. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 1962.

5. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунихес, А. А. Радугина, Докл. АН СССР, 222, 1357, 1975.
  6. А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, Н. Х. Файзи, Высокомолек. соед., 8, 1180, 1966.
  7. И. Г. Никулина, Ю. А. Чикин, Н. Х. Файзи, В. И. Луховицкий, О. Ф. Татаренко, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1973, № 5, 15.
  8. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
  9. Ю. А. Чикин, В. А. Сидоров, Е. Н. Табалин, А. Г. Носова, Пласт. массы, 1975, № 7, 20.
  10. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
  11. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.
  12. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., А14, 600, 1972.
- 

УДК 541.64 : 547.38

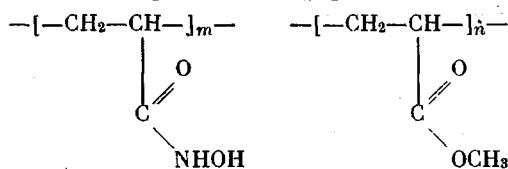
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

*В. Я. Стацевич, Р. И. Кац, М. А. Соколовский*

В последние годы появилось большое количество работ, посвященных катализу гидролиза сложных эфиров полимерными катализаторами (ПК). С этой целью были изучены имидазолсодержащие полимеры [1], производные поливинилпиридина [2], полиэтиленимина [3] и др.

Представляло интерес изучить каталитические свойства высокомолекулярных соединений, содержащих гидроксамовую группу, поскольку известно, что низкомолекулярные гидроксамовые кислоты обладают каталитической активностью в реакциях гидролиза сложных эфиров [4].

В качестве объекта исследования были выбраны сополимеры акрилгидроксамовой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты (ПМАГ), структуру которых можно представить формулой



где отношение  $m / (m + n)$  варьировало в пределах 0,07—0,96.

Сополимеры ПМАГ получали действием гидроксиамина — основания на полиметилакрилат с  $M = 10^6$  при комнатной температуре в смеси растворителей бензол — метанол [5]. ПМАГ с различной степенью гидроксамирования получали, варьируя количество вводимого в реакцию гидроксиамина (1,5—4,0  $M$  на звено полиметилакрилата) и время реакции (10—150 час.). Для аналитической оценки состава полученных сополимеров использовали спектрофотометрический метод определения гидроксамовой группы по образованию окрашенных комплексов с  $\text{Fe}^{3+}$  [6] и элементный анализ. Использовавшиеся в работе субстраты получали по описанным методам: *n*-нитрофенилацетат (НФА) — по методу [7], 1-метил-2-(*n*-ацетоксистирил)хинолинийодид (ХАСМИ) — [8], 3-нитро-4-ацетоксибензойная кислота (НАБК) — [9].

Гидролиз субстратов изучали при  $25^\circ$  в 0,01  $M$  буфере *tris*-HCl. Ионную силу раствора доводили до 0,01 добавлением NaCl. ПМАГ вводили в реакционную смесь в водном растворе, субстраты — в виде раствора в абсолютном ацетонитриле (концентрация ацетонитрила в пробе 0,5 об.-%). О скорости каталитического гидролиза субстратов судили по нарастанию оптической плотности раствора по сравнению с раствором, не содержащим ПМАГ. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с использованием фиолетового (для НФА и НАБК) или зеленого (для ХАСМИ) светофильтров в терmostатированных кюветах с толщиной слоя 5 см.